

(54) ALKALINE BATTERY

(11) 4-284362 (A) (43) 8.10.1992 (19) JP

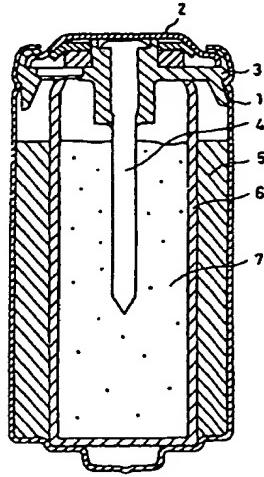
(21) Appl. No. 3-49375 (22) 14.3.1991

(71) SANYO ELECTRIC CO LTD(1) (72) KINYA TADA(2)

(51) Int. Cl^s. H01M6/06

PURPOSE: To provide an alkaline battery able to obtain high current and to make efficient discharge while attempting mercury-freeing.

CONSTITUTION: A granular state gelling agent, having three-dimensional structure and a grain diameter of 50μm or larger, is contained in a gelling agent mentioned later in a zinc alkaline battery having a gel-like cathode 7 in which a cathode active material, having a main body of zinc alloy powder, is dispersed in a gel-like electrolyte composed of an alkaline electrolyte and the gelling agent.



(54) MANUFACTURE OF CARBON PLATE

(11) 4-284363 (A) (43) 8.10.1992 (19) JP

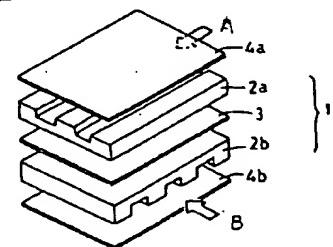
(21) Appl. No. 3-74039 (22) 12.3.1991

(71) OSAKA GAS CO LTD (72) HIROYUKI TAJIRI

(51) Int. Cl^s. H01M8/02, C01B31/02, C04B35/52, C04B35/54

PURPOSE: To improve the gas impermeability, electric conductivity, and mechanical strength of a carbon plate such as a carbon thin plate for a fuel cell separator.

CONSTITUTION: A binder carbonizable or able to be graphitized such as phenol resin is impregnated into a fiber able to be made a carbon fiber such as a novolak type phenol resin fiber, and is dried and ground to prepare a milled fiber prepreg. The milled fiber prepreg is pressurized and heated to be formed in a plate state, and is carbonization-or graphitization-treated to obtain a carbon plate.



1: cell, A: hydrogen gas, B: air gas, 2a: cathode, 2b: anode,
4a and 4b: separator

(54) FORMING METHOD FOR FUEL CELL ELECTROLYTIC MATRIX

(11) 4-284364 (A) (43) 8.10.1992 (19) JP

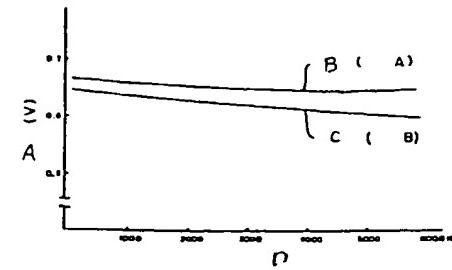
(21) Appl. No. 3-48400 (22) 13.3.1991

(71) TOSHIBA CORP (72) SANJI UENO(3)

(51) Int. Cl^s. H01M8/02

PURPOSE: To provide a forming method for a highly serviceable and excellent fuel cell electrolytic matrix able to improve a fuel cell characteristic with the impregnation property and hydrogen ion conductivity of an electrolyte improved.

CONSTITUTION: An electrolytic matrix is formed by previously sticking a fluorine system binder on fine powder stable to an electrolyte, and then water and a viscosity conditioner are added and kneaded to produce a uniform matrix precursor, and applying the matrix precursor to at least one side electrode to be heat-treated, in a forming method for the electrolytic matrix which is arranged between a pair of porous electrodes composed of a fuel electrode and an oxidant electrode on which catalyst layers are formed on one-side surface sides respectively.



A: voltage (V), B: this invention (specimen A), C: comparable example (specimen B), D: operating time

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-284363

(43)公開日 平成4年(1992)10月8日

(51) Int.CI. ³	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 8/02		B 9062-4K		
C 01 B 31/02	101	A 7003-4G		
C 04 B 35/52		E 7310-4G		
35/54		D 7310-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-74039	(71)出願人 000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22)出願日 平成3年(1991)3月12日	(72)発明者 田尻 博幸 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
	(74)代理人 弁理士 銀田 充生

(54)【発明の名称】炭素板の製造方法

(57)【要約】

【目的】燃料電池セパレータ用炭素薄板などの炭素板のガス不透過性、電気伝導性および機械的強度を高める。

【構成】フェノール樹脂などの炭化又は黒鉛化可能な結合剤を、ノボラック型フェノール樹脂繊維などの炭素繊維化可能な繊維に含浸し、乾燥して粉碎し、ミルドファイバープリプレグを調製する。このミルドファイバープリプレグを、板状に加圧加熱して成形し、炭化又は黒鉛化処理することにより炭素板を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化又は黒鉛化可能な結合剤を含浸した・炭素繊維化可能な繊維のミルドファイバーブリブレグを、板状に加圧成形し、炭化又は黒鉛化処理する炭素板の製造方法。

【請求項2】結合剤がフェノール樹脂であり、炭素繊維化可能な繊維がノボラック型フェノール樹脂繊維である請求項1記載の炭素板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リン酸型燃料電池のセパレータ用炭素薄板などとして好適な炭素板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、他の発電装置と異なり、SO_x、NO_x及び粉塵などの公害物質の発生が極めて少なく、騒音発生源も少ないなどの特徴を有している。このような燃料電池のうちリン酸型燃料電池は、図1に示されるように、電解液3の両側に陰極2aと陽極2bを設けて単位セル1を構成し、各単位セル1をセパレータ4a、4bを介して積層した構造を有する。このセパレータ4a、4bには、高いガス不透過性、電気伝導性、熱伝導性、機械的強度および作動温度における耐リン酸液性などが要求される。

【0003】炭素板の製造に関し、特開昭59-26907号公報および特開昭59-127377号公報には、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂と、黒鉛粉末を混練し、熱ロールや熱プレスによりシート状に成形した後、必要に応じて炭化処理する方法が開示されている。この方法では、ガス不透過性及び電気伝導性に優れた炭素材が得られるものの、得られた炭素材は、機械的強度が小さいため、燃料電池を製造する際、破損し易く作業性が低下する。

【0004】また、特開昭57-207883号公報には、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂と、黒鉛粉末と、炭素繊維とからなる成形品を焼成炭化する方法が開示されている。この方法により得られた炭素材は、機械的強度が大きい。しかしながら、燃料電池セパレータ用炭素材は、一般に厚みが0.5~1.5mm程度と薄いので、補強材として機能する炭素繊維とマトリックス樹脂との熱収縮率の差異により、焼成の際に亀裂が生じ易く、強度の大きな炭素材を工業的に安定して製造することが困難である。

【0005】特開昭62-160661号公報には、前記先行技術の課題を解決するため、熱硬化性樹脂および黒鉛粉末にノボラック型フェノール樹脂繊維を配合し、150~200℃で加熱硬化して板状に成形した後、加熱炭化し、燃料電池セパレータ用炭素薄板を得る方法が開示されている。この方法で得られる炭素板は、フェノール樹脂繊維が炭化処理後も補強繊維として機能するの

で、機械的強度が大きい。また、マトリックス樹脂としてフェノール樹脂を用いる場合には、フェノール樹脂繊維との熱収縮率の差が小さいので、焼成の際に起因して割れなどの発生がなく、燃料電池セパレータ用炭素薄板を安定に製造できる。

【0006】しかしながら、この方法においては、フェノール樹脂繊維がフェルト状又はクロス状である場合には、黒鉛粉末とフェノール樹脂粉末とを混合した溶液中に浸漬し、乾燥した後、成形時に積層するため、焼成後の層間強度が小さい。すなわち、フェノール樹脂繊維のフェルトやクロスを、フェノール樹脂溶液に浸漬しても、樹脂が均一に含浸されず、成形後、ひいては焼成後、フェノール樹脂繊維の強度が100%発現しなくなる。特に、併用する黒鉛粉末をフェノール樹脂繊維間に均一に分散させ、かつ樹脂を均一に含浸させるのが困難であり、得られた炭素板の強度も未だ十分とは言えない。

【0007】さらには、繊維状のフェノール樹脂繊維が、主に、成形物の厚み方向と直交する方向に配向するためか、特に炭素板の厚み方向、すなわち陰極と陽極間の方向の導電性が小さく、電気エネルギーへの変換効率が低下する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ガス不透過性、厚み方向の電気伝導性、機械的強度に優れ、かつ亀裂などが生じない炭素板の製造方法を提供することにある。

【0009】

【発明の構成】本発明は、炭化又は黒鉛化可能な結合剤を含浸した炭素繊維化可能な繊維のミルドファイバーブリブレグを、板状に加圧成形し、炭化又は黒鉛化処理する炭素板の製造方法を提供する。

【0010】なお、本明細書における用語の定義は次の通りである。

【0011】炭化とは、炭素化可能な成分を、例えば、450~1500℃程度の温度で焼成処理することを言う。黒鉛化とは、例えば1500~3000℃程度の温度で焼成処理することを言い、黒鉛の結晶構造を有していないときでも黒鉛化の概念に含める。

【0012】耐炎化処理とは、ピッチ系繊維以外の繊維を、例えば、酸素存在下、200~450℃程度の温度で加熱して表面に耐熱層を形成し、焼成時の溶融を防止する処理を言う。不融化処理とは、例えば、ピッチ系繊維を、酸素存在下、200~450℃程度の温度で加熱して表面に耐熱層を形成し、焼成時の溶融を防止する処理を言う。

【0013】以下に、本発明をより詳細に説明する。

【0014】炭化又は黒鉛化可能な結合剤としては、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタ

3

レート樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂；ポリアクリロニトリルなどの熱可塑性樹脂；石炭、又は石油ビッチなどが例示される。これらの結合剤のうち、熱硬化性樹脂が好ましい。なお、結合剤の残炭率は、通常約50～60重量%程度又はそれ以上であるのが好ましい。これらの結合剤は、少なくとも一種使用できる。

【0015】炭素繊維化可能な繊維としては、炭素繊維の素材となりうる種々の繊維、例えば、ポリアクリロニトリル繊維、フェノール樹脂繊維、レーヨン、セルロース系繊維、ビッチ系繊維などが挙げられる。炭素繊維化可能な繊維は、耐炎化処理又は不融化処理されていてよい。

【0016】このような炭素繊維化可能な繊維を用いると、炭素材には、補強材として機能する炭化又は黒鉛化した炭素繊維が存在するので、機械的強度を向上させることができる。

【0017】熱収縮率の差異に基づいて、炭素板に亀裂などが生じるのを防止するため、炭素繊維化可能な繊維は、前記結合剤の種類に応じて選択できる。すなわち、マトリックスとして機能する前記結合剤と、補強材として機能する炭素繊維化可能な繊維は、焼成時や冷却時の熱収縮率を小さくするため、例えば、ビッチとビッチ系繊維などのように、同系統の材料であるのが好ましい。特に、結合剤としての熱硬化性フェノール樹脂と、炭素繊維化可能な繊維としてのノボラック型フェノール樹脂繊維との組合せが好ましい。このノボラック型フェノール樹脂繊維は、フェノールおよびホルムアルデヒドを酸触媒の存在下で反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂を、常法により溶融紡糸した後、100～150℃程度の温度で熱処理したものであり、日本カイノール社製のカイノール繊維などとして市販されている。

【0018】前記炭素繊維化可能な繊維は、短繊維のミルドファイバーである。このミルドファイバーは、前記結合剤の含浸により、ミルドファイバープリプレグとして使用する。ミルドファイバーの繊維長は、10μm～5mm、好ましくは20μm～3mm程度である。ミルドファイバーを用いると、炭素繊維化した繊維が炭素板の厚み方向にも配向するためか、炭素板の厚み方向の電気伝導度を著しく高めることができる。特に、燃料電池セパレータ用炭素薄板などを製造する場合、ミルドファイバーのアスペクト比（繊維長／繊維径）を、例えば、1～10、好ましくは2～10程度に小さくすると、板状成形品、ひいては炭素板を緻密化できると共に、繊維の配向の影響を小さくでき、炭素板の厚み方向の電気伝導度を大きくできるという利点がある。

【0019】前記ミルドファイバープリプレグは、前記炭素繊維化可能な繊維に結合剤を含浸させてプリプレグを作製し、このプリプレグを粉碎して調製してもよく、炭素繊維化可能な繊維のミルドファイバーに結合剤を含

4

浸させて調製してもよい。なお、含浸時の作業性、取扱いの点から、前者の方法が好ましい。ミルドファイバープリプレグは、結合剤を含浸した後、加熱乾燥することにより得られる。前記含浸に際しては、結合剤の溶液又は分散液が使用できる。溶液又は分散液の溶媒としては、例えば、アルコール類、炭化水素類、ケトン類、エスチル類、エーテル類などの有機溶媒が挙げられる。

【0020】炭素繊維化可能な繊維の量は、例えば、10～70重量%、好ましくは20～60重量%程度である。前記繊維が10重量%未満であると、繊維による補強効果が小さく、70重量%を越えるとガス不透過性が低下し易い。

【0021】なお、前記ミルドファイバープリプレグは、炭素材の導電性、機械的強度などの特性を損わない範囲で、例えば、黒鉛粉末などの炭素質粉粒体などを含んでいてよい。

【0022】前記ミルドファイバープリプレグを、金型成形に供し、板状に加圧成形する。金型成形に際しては、通常、加圧加熱により成形される。この加圧加熱工程で、熱硬化性樹脂からなる結合剤を硬化させてもよい。加熱温度は、適当に選択できるが、通常、100～250℃程度である。成形圧は、炭素材の密度に応じて選択でき、例えば、50～1000Kgf/cm²程度である。炭素材を燃料電池セパレータ用炭素薄板として使用する場合には、焼成による収縮を考慮して、例えば、0.3～5mm程度に成形することができる。

【0023】そして、得られた板状成形品を炭化又は黒鉛化する焼成工程に供することにより、ガス不透過性、電気伝導度、機械的強度が大きな炭素板が得られる。焼成工程では、導電性を高めるため、前記シートを800℃以上の温度に加熱するのが好ましい。また、黒鉛化する温度、例えば2000℃以上に加熱すると、導電性がさらに高くなる。焼成は、真空下または不活性ガス雰囲気中で行なわれる。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が使用できる。

【0024】得られた炭素材の厚みは、用途に応じて選択できるが、燃料電池セパレータ用炭素薄板として用いる場合、例えば0.1～3mm、好ましくは0.5～2mm程度である。

【0025】本発明の方法により得られた炭素板は、燃料電池セパレータ用炭素薄板として好適に使用される。また、本発明の方法により、例えば、厚み5mm以上の炭素板を作製すれば、この炭素板は、ガス不透過性、電気伝導性、熱伝導性、機械的強度を兼ね備えた炭素-炭素コンポジットとして優れた特性を有するので、種々の用途に使用できる。

【0026】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、ガス不透過性、厚み方向の電気伝導性、機械的強度に優れ、かつ亀裂などがない炭素板を得ることができる。

【0027】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0028】実施例1

フェノール樹脂【群栄化学工業(株)製、商品名レジットップPS-4101】をアセトンに溶解し、50重量%の樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液をノボラック型フェノール樹脂繊維【日本カイノール社製、商品名カイノール】に含浸し、室温で乾燥し、樹脂含浸量30重量%のプリプレグを作製した。得られたプリプレグを粉碎機により粉碎し、繊維長20μm~1mmのミルドファイバーブリプレグを得た。

【0029】そして、ミルドファイバーブリプレグを平板金型に入れ、プレス温度150℃、成形圧70Kgf/cm²で成形し、厚み0.8mm×300mm×300mmの薄板を得た。この薄板を、180℃の温度で10時間放置してフェノール樹脂を硬化させた後、黒鉛板に挟み、10℃/時の昇温速度で1000℃まで加熱し、炭化処理した炭素薄板を得た。

【0030】実施例2

フェノール樹脂【群栄化学工業(株)製、商品名レジットップPL-2211】をアセトンに溶解し、50重量%の樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液を、実施例1で用いたノボラック型フェノール樹脂繊維に含浸し、室温で乾燥し、樹脂含浸量50重量%のプリプレグを作製した。得られたプリプレグを粉碎機により粉碎し、繊維長100μm~2mmのミルドファイバーブリプレグを得た。

【0031】そして、ミルドファイバーブリプレグを平板金型に入れ、実施例1と同様にして、成形および焼成し、炭素薄板を得た。

【0032】実施例3

実施例1で用いた50重量%の樹脂溶液を、実施例1で用いたノボラック型フェノール樹脂繊維に含浸し、室温で乾燥し、樹脂含浸量50重量%のプリプレグを作製し

た。得られたプリプレグを粉碎機により粉碎し、繊維長500μm~3mmのミルドファイバーブリプレグを得た。

【0033】そして、ミルドファイバーブリプレグを平板金型に入れ、実施例1と同様にして、成形および焼成し、炭素薄板を得た。

【0034】比較例1

樹脂溶液を含浸させることなく、実施例1で用いたフェノール樹脂繊維70重量部と、実施例1で用いたフェノール樹脂30重量部とを乾式混合し、混合物を成形及び焼成する以外、実施例1と同様にして、炭素薄板を得た。

【0035】比較例2

実施例1で用いたフェノール樹脂繊維50重量部と、実施例2で用いたフェノール樹脂50重量部とを乾式混合し、混合物を成形及び焼成する以外、実施例1と同様にして、炭素薄板を得た。

【0036】比較例3

実施例1で用いたフェノール樹脂繊維50重量部と、実施例1で用いたフェノール樹脂50重量部とを乾式混合し、混合物を成形及び焼成する以外、実施例1と同様にして、炭素薄板を得た。

【0037】比較例4

フェノール樹脂繊維を用いることなく、実施例1で用いたフェノール樹脂50重量部と人造黒鉛50重量部とを、アセトンを用いて混練し、乾燥した後、粉碎し、実施例1と同様にして、炭素薄板を得た。

【0038】そして、各実施例および比較例で得られた炭素薄板の嵩密度、ガス透過率、電気比抵抗、曲げ強度を測定すると共に、耐リン酸性を調べた。なお、耐リン酸性は、200℃のリン酸中に炭素薄板を1000時間浸漬した後、外観の変化を目視にて評価した。結果を表に示す。

【0039】

【表1】

表

	嵩密度 (g/cm ³)	ガス透過率 (ml/分・cm ² ・N ² ・1気圧)	電気比抵抗 (mΩ・cm)	曲げ強度 (Kgf/mm ²)	耐リン酸性 (外観変化)
実施例1	1.84	1.0×10^{-6}	3	10.2	なし
実施例2	1.82	0.9×10^{-6}	3	11.3	なし
実施例3	1.80	1.2×10^{-6}	2	9.5	なし
比較例1	1.73	2.6×10^{-6}	8	7.2	なし
比較例2	1.75	4.1×10^{-6}	7	6.5	なし
比較例3	1.73	3.5×10^{-6}	8	6.8	なし
比較例4	1.40	2.0×10^{-4}	15	0.7	なし

表より、各実施例で得られた炭素薄板は、比較例の炭素薄板よりも、嵩密度、ガス透過率、電気比抵抗、曲げ強度に優れていた。また、各実施例で得られた炭素薄板は、耐リン酸性においても、外観の変化が認められなかつた。さらに、各実施例で得られた炭素薄板には、いずれも割れなどが生じていなかつた。

【図面の簡単な説明】

【図1】リン酸型燃料電池の構造を示す分解斜視図である。

【符号の説明】

1…セル

2a…陰極

2b…陽極

4a, 4b…セパレータ

【図1】

